

公告

本

FREE

修正

補充

申請日期	85 年 3 月 28 日
案 號	85103767
類 別	G03F 7/029, C08L 8/04

A4
C4

(修正本)

Int. Cl⁶

434458

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	化學放大之正型光阻劑組合物
	英 文	Chemically amplified positive resist compositions
二、發明 創作人	姓 名	(1) 竹村勝也 (2) 土谷純司 (3) 石原俊信
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 ——
	住、居所	(2) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 —— (3) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 ——
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 信越化學工業股份有限公司 信越化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 金川千尋

434458 FREE

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權

日本 1995 年 4 月 4 日 7-103124
日本 1995 年 4 月 4 日 7-103125

☒無主張優先權
☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

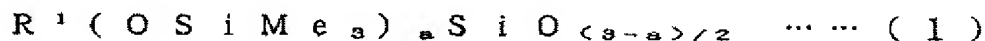
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要(發明之名稱:

化學放大之正型光阻劑組合物

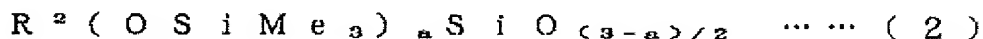
一種化學放大正型光阻劑組合物，其包括

一種聚矽氧烷(A)，其重量平均分子量為
5,000至50,000，且具有受組成通式(1)之
三甲基甲矽烷基保護之末端矽烷醇基：



或一種聚矽氧烷(B)，其重量平均分子量為

5,000至50,000，且具有受組成通式(2)之
三甲基甲矽烷基保護之末端矽烷醇基：



其中 R^1 ， R^2 ，Me及a係如申請專利範圍中所定義者，
以及一種感光酸產生劑。

英文發明摘要(發明之名稱:

Chemically amplified positive resist compositions

A chemically amplified positive resist composition comprising a specific polysiloxane having a terminal silanol group protected with a trimethylsilyl group, a photoacid generator and optionally a dissolution inhibitor is provided.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明背景

發明領域

本發明有關一種化學放大正型光阻劑組合物，其對於光化射線，諸如深紫外線，電子束和 X 光高度敏感，可以鹼性水溶液形成光阻劑圖形，因此適用於精密製圖技術。

先前技藝

因為 L S I 技術有積合度更高和速度更快傾向，所以需要更精密之製圖方法。在該環境下，深紫外線石印術被認為是下一世代之精密製圖技術。該深 U V 石印術可於 0 . 3 至 0 . 4 μ m 等級運作。若使用光吸收度較少之阻劑，可形成一種圖形，其側壁幾乎與該基質垂直。該深 U V 石印術亦可同時轉移圖形，因此提供比電子光束石印術更佳之產出。現在引人注目的是使用高度發光之 K r F 激元雷射充作深 U V 光源之技術。為了使該技術用於大量生產規模，需要一種光吸收性低且敏感度高之光阻劑原料。

為了順應 L S I 技術之傾向，最近發展新穎之光阻劑材料，其可進行酸催化化學放大作用。見 Liu et al., J. Vac. Sci. Technol., Vol. B6, 379 (1988)。因為其有許多優點，包括至少相對於慣用高度敏感性光阻劑材料之敏感度，高度解析度，及高度耐乾蝕刻性，該化學放大光阻劑材料被視為深紫外線石印術之保證。

至於負型光阻劑，一種包括酚醛清漆樹脂，三聚氰胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (2)

化合物和一種酸產生劑之化學放大三元光阻劑材料係由 Shipley Co. 銷售，商品名為 SAL 601 ER 7。但是，至於正型光阻劑，沒有市售之化學放大系統之正型光阻劑材料。製造 L S I 時，可控制使用負型光阻劑，然而使用負型光阻劑之接觸孔構造會因模糊而阻礙精密製程。關於這點正型光阻劑較佳。因此對高性能正型光阻劑材料有強烈需求。

過去，Ito 等人發展一種化學放大正型光阻劑，其係將一種鎢鹽加入羥基由第三丁氧基羰基（第三 - B O C）保護之聚羥苯乙烯樹脂中，其已知為 P B O C S T。見 Polymers in Electronics, ACS symposium Series No. 242, American Chemical Society, Washington D. C., 1984, 11 頁。因為其中使用之鎢鹽含有銻充作金屬組份，由預防基質污染之觀點來看該 P B O C S T 光阻劑是非必要的。

Ueno 等報告一種深 U V，包括聚（p - 苯乙烯氧代四氫吡喃）之化學放大正型光阻劑和一種感光酸產生劑具有高度敏感性和高度解析度。見 36 期 Applied Physics Society Related Joint Meeting, 1989, 1p-k-7。然而，因其機械強度之故其難以形成準確度高之精密，高縱橫比圖形。

許多其它報告有關此種使用酚醛清漆樹脂和聚羥苯乙烯充作基質聚合物，且對深 U V，電子光束和 X 光敏感之化學放大正型光阻劑材料。其全為單層光阻劑。其有關基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明(3)

質步驟，由基質光學反射之靜止波及高縱橫比圖形之難度仍有未解決之問題。

爲了在逐步基質上形成高縱橫比圖形，推薦雙層光阻劑技術。爲在雙層光阻劑技術中達成鹼性顯影，需要具有親水性基團（諸如羥基和羧基）之聚矽氧烷。因爲該聚矽氧烷其中具有個別直接與矽原子（即，矽烷醇基）直接附著之羥基，因此於存在酸時進行交聯反應，但是難以將此種聚矽氧烷施加於化學放大正型光阻劑材料上。

雖然聚羥基苄基矽倍半噁烷已知爲安定的鹼溶性聚矽氧烷，當其與感光酸產生劑組合使用時，以第三-BOC保護某些羥基製得之衍生物形成化學放大矽酮系統正型阻劑材料，如SPIE, Vol. 1925 (1993), 377所揭示。使用鹼溶性聚矽氧烷充作基質聚合物及鹼溶性聚矽氧烷之合成實例揭示於日本專利申請案Kokai (JP-A)

118651 / 1994號和184311 / 1994號（相對於USP 5,338,818）和日本專利公告（JP-B）58446 / 1993號（相對於USP 4,745,169和EP 204963）。

更特別的是，充作一種基質聚合物之主要骨架聚矽氧烷之合成可由慣用水解方法進行，其將具有被保護酚式羥基之氯矽氧烷溶液加入水中。上述專利參考資料中，聚矽氧烷係使用一種用於保護酚式羥基之甲基合成，例如，將p-甲氧基苄基二氯矽氧烷水解成p-甲氧基苄基矽倍半噁烷，隨後移除甲基。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(4)

J P - B 5 8 4 4 6 / 1 9 9 3 敘述之方法有關氮矽氧烷之水解和存在有鹼之縮合作用。因為有許多活性矽氧烷醇留在聚矽氧烷中，即使在反應終止後，縮合反應仍然持續。該合成方法無法重覆。

在 J P - A 1 8 4 3 1 1 / 1 9 9 4 中，用於保護酚式羥基之甲基係由具有三溴化硼之甲基去除，隨後水解之。該方法於反應操作上較複雜，因為溴化硼試劑必須小心處理，且反應溫度必須為低溫。根據實驗，當使用其製備一種光阻劑材料時，由該方法製得之聚矽氧烷產生架不安定之問題。貯存之後，因為該光阻劑溶液中產生許多顆粒，該光阻劑溶液無法再充作光阻劑材料。

該 J P - A 1 1 8 6 5 1 / 1 9 9 4 揭示聚矽氧烷之縮合作用以中性條件下及真空狀態下之熱縮合作用較佳，因為該方法之重複性佳且該具有受保護酚式羥基之甲基可以與三甲基甲矽烷基化溴反應輕易地去除，然後促進水解。更特別的是，一種由水解 p - 甲氧苄基氮矽氧烷製得之鹼溶性聚矽氧烷其酚式羥基係受一種甲基保護，將形成之聚矽氧烷於真空下進行熱縮合作用，並將其與三甲基甲矽烷基化碘反應，隨後水解之。由該方法製得之聚矽氧烷仍無法於其製備光阻劑材料時提供符合之架安定性。

發明摘要

本發明之目的係提出一種具有高度敏感性，高解析度，加工適應性和架安定性之化學放大正型光阻劑組合物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

其特別適於充作雙層光阻劑材料。

已發現一種具有經改良架安定性之光阻劑組成物，其係使用下列化學式(1)之聚矽氧烷(A)或下列化學式(2)之聚矽氧烷(B)為基質聚合物製得，其中聚矽氧烷(A)或(B)之終端矽烷醇基係以三甲基甲矽烷基保護。特別是使用下列化學式(6)之鎘鹽充作感光酸產生劑(其於曝光時分解產生一種酸)，製得一種化學放大正型矽酮基質光阻劑組成物，其係以一種鹼性水溶液顯影，具有高感光性，高解析度，加工適應性和架安定性，且特別適於充作雙層光阻劑技術之上層材料。

聚矽氧烷(A)：



其中 R^1 係由下列 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OQ}^1$ 和 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 組成之集合中選出之一價有機基團，但是至少有一個 R^1

係 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OQ}^1$ ， Me 係甲基， Q^1 係一個酸不穩定基，字母 a 係介於 0.001 至 0.05 之正數，字母 n 等於 1, 2 或 3。

聚矽氧烷(B)：



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

其中 R^2 係由下列 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OQ}^2$, $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OSiMe}_3$ 和 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 組成集合中選出之一價有機基團，但是至少有一個 R^2 係 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OSiMe}_3$ 且至少有一個 R^2 係 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OQ}^2$, M 係一個甲基， Q^2 係二甲基甲矽烷基以外的酸變基，字母 a 係介於 0.001 至 0.05 之正數，字母 n 等於 1, 2 或 3。

鎔鹽：



其中 R 係分別由經取代或未經取代芳族基團選出， J 係銦或碘鎔， M 係一種甲苯磺酸鹽或三氟甲烷磺酸鹽基，後面的 m 等於 2 或 3。

如前述，一種以慣用合成方法製得之含鹼溶性聚矽氧烷為基質聚合物之光阻劑組成物具有貯存時於光阻劑溶液中產生許多顆粒之問題，因此該光阻劑溶液不再適於充作光阻劑材料。研究該現象之原因，我們進行 ^{29}Si - NMR 分析以發現由慣用方法製得之聚矽氧烷中存在有許多矽烷醇基。於該光阻劑貯存時，殘留之矽烷醇基縮合形成一種凝膠，其以顆粒顯現。例如，由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

備

五、發明說明(7)

J P - A 118651 / 1994 合成方法製得之鹼溶性聚矽氧烷，其製備光阻劑組成物之架安定性比其它方法製得之聚矽氧烷佳，但是以²⁹Si - NMR 分析確認其中仍然具有矽烷醇基。聚矽氧烷中殘留之矽烷醇基可以三甲基甲矽烷基化溴三甲基甲矽烷基化，但是至此種程度時有顯著數量之矽烷醇基留在鹼溶性聚矽氧烷中。因此由其製備之光阻劑組合物在架安定性上不夠充分。

我們由合成一種鹼溶性聚矽氧烷方法之多方面研究，當還原其末端殘留之矽烷醇基時，其相反地影響由該聚矽氧烷製備之光阻劑組成物之架安定性。再對具有良好架安定性之鹼溶性聚矽氧烷進行探查，發現與慣用方法相較具有明顯較少數量之殘留矽烷醇基之鹼溶性聚矽烷醇可使用下文所示之反應示意圖(a)合成。

已發現將一種聚矽氧烷，其由化學式(3)之重覆單位組成，係由水解p-甲氧苄基三氯矽烷等，且將形成之水解冷凝物熱縮合，與六甲基二矽氮烷(HMDS)或三甲基甲矽烷基化氯反應以三甲基甲矽烷基化其矽烷醇基之氫原子，因此製成由化學式(4)重覆單位構成之聚矽氧烷，且其中樞終末矽烷醇基受三甲基甲矽烷基保護；將化學式(4)之聚矽氧烷與三甲基甲矽烷基化碘(Me₃SiI)反應，因此製得由化學式(5)之重覆單位構成之聚矽氧烷，其中三甲基甲矽烷基係取代受酚式羥基保護之甲基；水解該化學式(5)之聚矽氧烷以引入酚式羥基，製得一種由化學式(6)重覆單位構成之聚矽氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

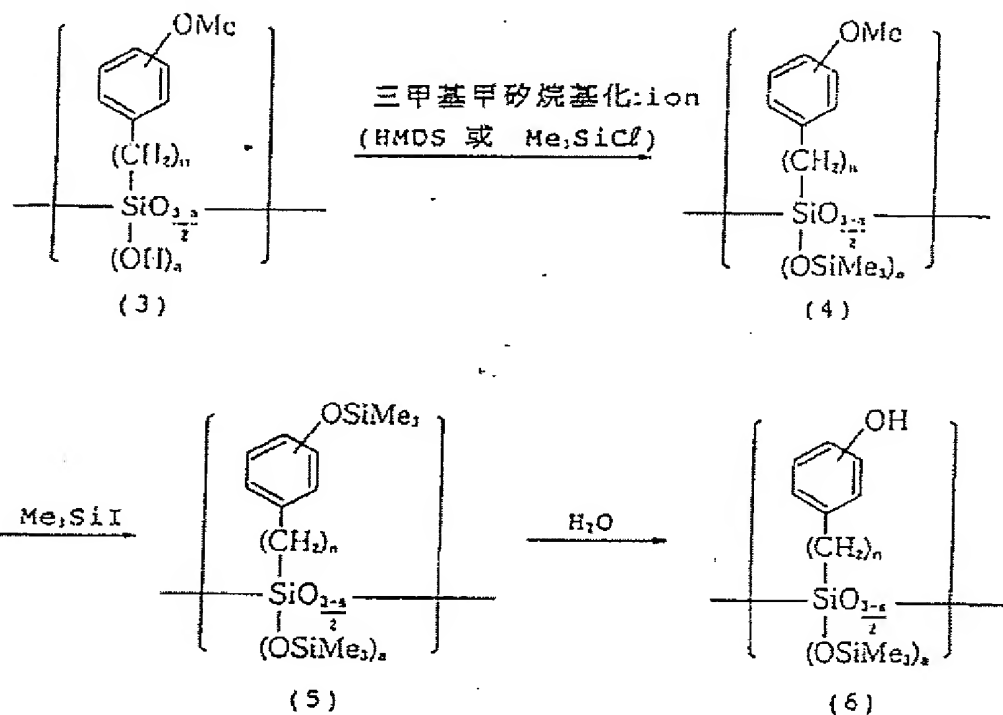
訂

14

五、發明說明 (8)

烷，與慣用方法製得之鹼溶性聚矽氧烷相較，其中之矽烷醇其明顯減少。

反應示意圖 (a)：



該式中，Me，a 和 n 之定義如上述。

亦發現將一種由化學式 (7) 重覆單位構成之聚矽氧烷，雖然與化學式 (3) 相同，但其係設計為依序說明反應示意圖 (b) 用，與三甲基甲矽烷基化碘 (Me_3SiI) 反應以三甲基甲矽烷基保護其主幹之終端矽烷醇基，且亦以三甲基甲矽烷基替代保護酚式羥基之甲基，因此製得由化學式 (8) 重覆單位構成之聚矽氧烷；水解由化學式 (8) 重覆單位構成之聚矽氧烷以引入一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (9)

個酚式羥基，因此製得一種由化學式 (9) 六甲基二矽氮烷；將化學式 (9) 之聚矽氧烷與六甲基二矽氮烷 (H M D S) 或三甲基甲矽烷基化氯 (M e ₃ S i C l) 反應，再次三甲基甲矽烷基化以取代用於殘留矽烷醇基之三甲基甲矽烷基和許多由水解形成之酚式羥基，製得由化學式 (1 0 a) 和 (1 0 b) 重覆單位構成之聚矽氧烷，與慣用方法製得之鹼溶性聚矽氧烷相較，其中殘留之矽烷醇基數量明顯下降。

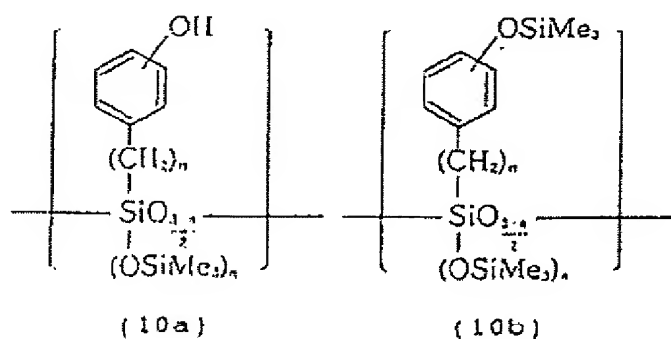
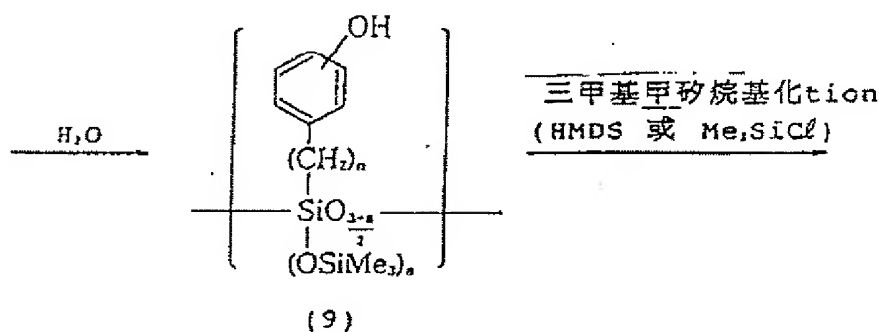
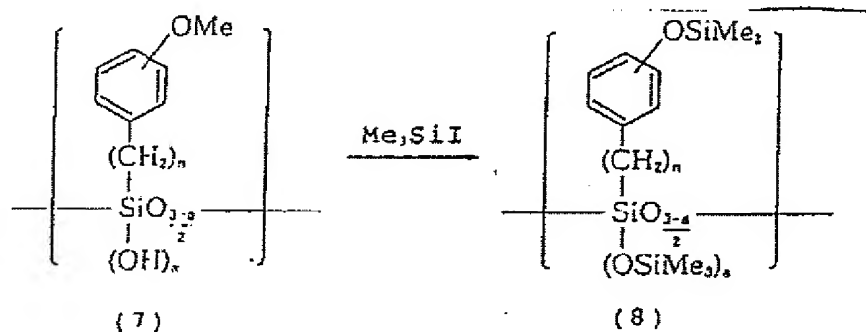
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

反應示意圖 (b) :



其中 Me, a 和 n 定義如上。

由上述慣用和發明之合成方法製得之鹼溶性聚矽氧烷摘要如下。

(1) 該鹼溶性聚矽氧烷係將一種具有受甲基保護之酚式羟基的聚矽氧烷與三溴化硼反應，隨後水解製得。(

J P - A 1 8 4 3 1 1 / 1 9 9 4)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (11)

(2) 該鹼溶性聚矽氧烷係將一種具有受甲基保護之酚式羥基的聚矽氧烷與三甲基化碘反應，隨後水解製得。

(J P - A 1 1 8 6 5 / 1 9 9 4)

(3) 該鹼溶性聚矽氧烷係將 p - 甲氧苄基三氯矽烷等水解，進行熱縮合作用，以六甲基二矽氮烷或 Me₃SiCl 三甲基甲矽烷基化以保護殘留之矽烷醇基，將保護酚式羥基之甲基與三甲基甲矽烷基化碘反應，隨後水解製得。(反應示意圖 (a))

(4) 該鹼溶性聚矽氧烷係將 p - 甲氧苄基三氯矽烷等水解，促進熱縮合作用，與三甲基甲矽烷基化碘反應以三甲基甲矽烷基化，以保護殘留之矽烷醇基，且三甲基甲矽烷基化該保護酚式羥基之甲基，進行水解，且再次以三甲基二矽氮烷或 Me₃SiCl 三甲基甲矽烷基化殘留之矽烷醇基和某些酚式羥基。(反應示意圖 (b))

這些聚矽氧烷之 ²⁹Si - NMR 分析揭露聚矽氧烷 (4) 中殘留之矽烷醇基數量最少，其次聚矽氧烷 (3)，再其次是聚矽氧烷 (2)，聚矽氧烷 (1) 中最多。聚矽氧烷 (4) 和 (3) 中之殘留矽烷醇基特別少。已發現在這四種鹼溶性聚矽氧烷中，以一種酸變基 (諸如第三丁氧羰基) 保護後充作光阻劑組成物基質聚合物時，聚合物 (3) 和 (4) 之架安定性最佳。即，由本發明上述方法製得之化學式 (1) 和 (2) 之聚矽氧烷，其中化學式 (6)，(10 a) 和 (10 b) 之鹼溶性聚矽氧烷部分酚式羥基由酸變基取代，當其充作光阻劑組成物時提供經改良

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

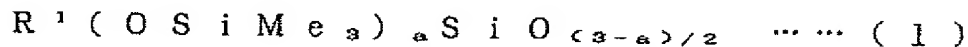
五、發明說明 (12)

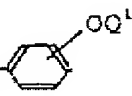
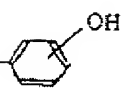
之架安定性。

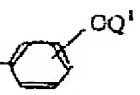
發明之詳細說明

如本發明，該化學放大正型光阻劑組合物含有聚矽氧烷 (A) 或 (B) 為一種鹼溶性樹脂。該組合物含有聚矽氧烷 (A) 和 / 或 (B) 及感光酸產生劑時可充作一種雙組份光阻劑組成物，或其另外含有溶解抑制劑時可充作三組份光阻劑組成物。

該聚矽氧烷 (A) 係由組成化學式 (1) 表示。該聚矽氧烷 (A) 之終端矽烷醇基係受三甲基甲矽烷基保護。



其中， R^1 係由 $-(CH_2)_n-$  和 $-(CH_2)_n-$  組成集合中選出之一價有機基團，但是至少一個 R^1 係

$-(CH_2)_n-$ ， Me 係一個甲基， Q^1 係一個酸變基，字母 a 係介於 0.001 至 0.05 之正數，字母 n 等於 1, 2 或 3。

由 Q^1 表示之酸變基實例包括第三丁基，第三丁氧羰基和第三丁氧羰基甲基，以第三丁氧羰基較佳。

字母 a 係在 $0.001 \leq a \leq 0.05$ 範圍內之正數。該 $OSiMe_a$ 基保護聚矽氧烷 (A) 之終端。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

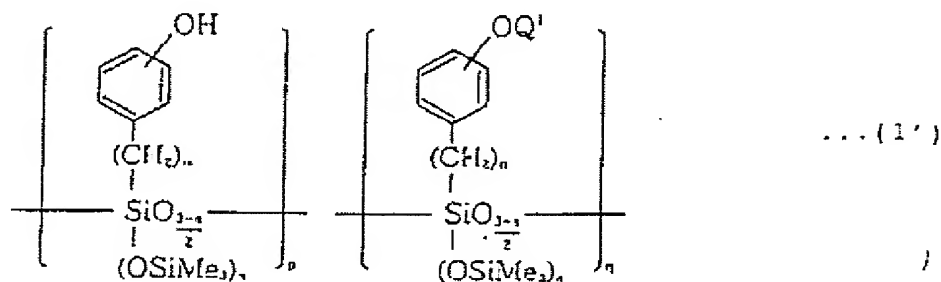
R^1 係由 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OQ}^1$ 和 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 組成
 集合中選出之一價有機基團，但是至少有 1 個 R^1 係

$-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OQ}^1$ 。最好有 5 至 50 mol %，特別是

10 至 30 mol % 之 R^1 為 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OQ}^1$ ，剩餘之

R^1 係 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 。

聚矽氧烷 (A) 係由下列化學式 (1') 表示之：



其中 Me, Q^1 , a 和 n 之意義與前文相同。

化學式 (1') 中， $p \geq 0$ 且 $q > 0$ 。 $q / (p + q)$ 為 0.05 至 0.5 較佳，0.1 至 0.3 更佳。當聚矽氧烷 (A) 顯示對 KrF 激元雷射光束吸收力低時， $q / (p + q)$ 少於 0.05 之聚矽氧烷提供最小之溶解抑制效果，因此必須添加溶解抑制劑。 $q / (p + q)$ 大於 0.5 之聚矽氧烷於鹼溶液中之溶解度劇烈下降，且減少溶解抑制劑之需求，但是有時極端下降其對慣用顯影劑之敏感度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

44

五、發明說明 (14)

該聚矽氧烷 (A) 之重量平均分子量 M_w 最好為 5000 至 50000，特別是 5000 至 10000。 M_w 少於 5000 之聚矽氧烷會對電漿產生不必要之阻力，且減少對鹼溶液之溶解抑制性效果，然而 M_w 大於 50000 之聚矽氧烷則較不易溶於慣用光阻劑溶劑中。

聚矽氧烷 (A) 可由下列依照反應示意圖 (a) 之合成方法製備。

首先，一種由化學式 (3) 重覆單位構成之聚矽氧烷係將 p-甲氧苄基三氯矽烷等水解，且對該形成之水解凝物進行熱縮合作用。然後將化學式 (3) 重覆單位構成之聚矽氧烷於其主幹末端三甲基甲矽烷基化以保護矽烷醇基，得到一種由化學式 (4) 重覆單位構成之聚矽氧烷。該三甲基甲矽烷基化最好將該聚矽氧烷溶於一種有機溶劑 (諸如甲苯)，並於其中添加六甲基二矽氮烷充作一種甲矽烷基化劑進行之。較佳之反應條件包括溫度為 0℃ 至室溫，時間大約 2 至 5 小時。本方法之優點係該產品可於反應結束時於真空中汽提該反應溶劑，輕易地將產品分離，因為三甲基甲矽烷基化作用結束時，無副產品鉸留在反應系統中。即，所需之三甲基甲矽烷基化作用可輕易地完成。已發現三甲基甲矽烷基化作用亦可將該聚矽氧烷溶於一種有機溶劑中，並將其於存在有一種鹼與三甲基甲矽烷基化氯反應，雖然有時難以去除生成之氫氯化鹽。特別是嚐試將該氫氯化鹽溶解於水中以分離之有將該三甲基甲矽烷基水解並於該聚合物中再產生矽烷醇基之可能。因此，推

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

薦上述使用六甲基二矽氮烷之方法。將該聚矽氧烷 (3) 與六甲基二矽氮烷或三甲基甲矽烷基化氯反應以保護其主幹末端之矽烷醇基，結果製得具有殘留矽烷醇基量最少之聚矽氧烷 (A)。

其次，化學式 (4) 重覆單位構成之聚矽氧烷，其主幹之終端矽烷醇基之氫原子係由三甲基甲矽烷基保護，將其與三甲基甲矽烷基化碘反應，以三甲基甲矽烷基取代已引入保護該酚式羥基之甲基，因此製得一種由化學式 (5) 之重覆單位構成之聚矽氧烷。該三甲基甲矽烷基化反應最好逐滴將三甲基甲矽烷基化碘加入有機溶劑中之聚矽氧烷進行。較佳之反應條件包括溫度為 20 至 30 °C，時間大約 8 至 10 小時。

其次，進行水解作用以去除保護該酚式羥基之三甲基甲矽烷基，因此復原該酚式羥基，製得由化學式 (6) 重覆單位構成之聚矽氧烷。水解作用可於眾所周知之去甲矽烷基化條件下進行，例如小心控制放熱反應時將水加入該反應系統中，使該系統水式冷卻至 30 至 45 °C 溫度。

最後，將化學式 (6) 重覆單位構成之聚矽氧烷中之酚式羥基以下列方式由酸變基部分取代之。例如，可藉由該聚矽氧烷與吡啶溶液中之重碳酸二-第三丁酯反應，輕易地引入一種第三丁氧基羰基。可藉由該聚矽氧烷於存在有鹼下與溴乙酸第三丁酯反應引入第三丁氧基羰基甲氧基。將該聚矽氧烷於存在有三氟乙酸酐下與第三丁基醇反應引入第三丁氧基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

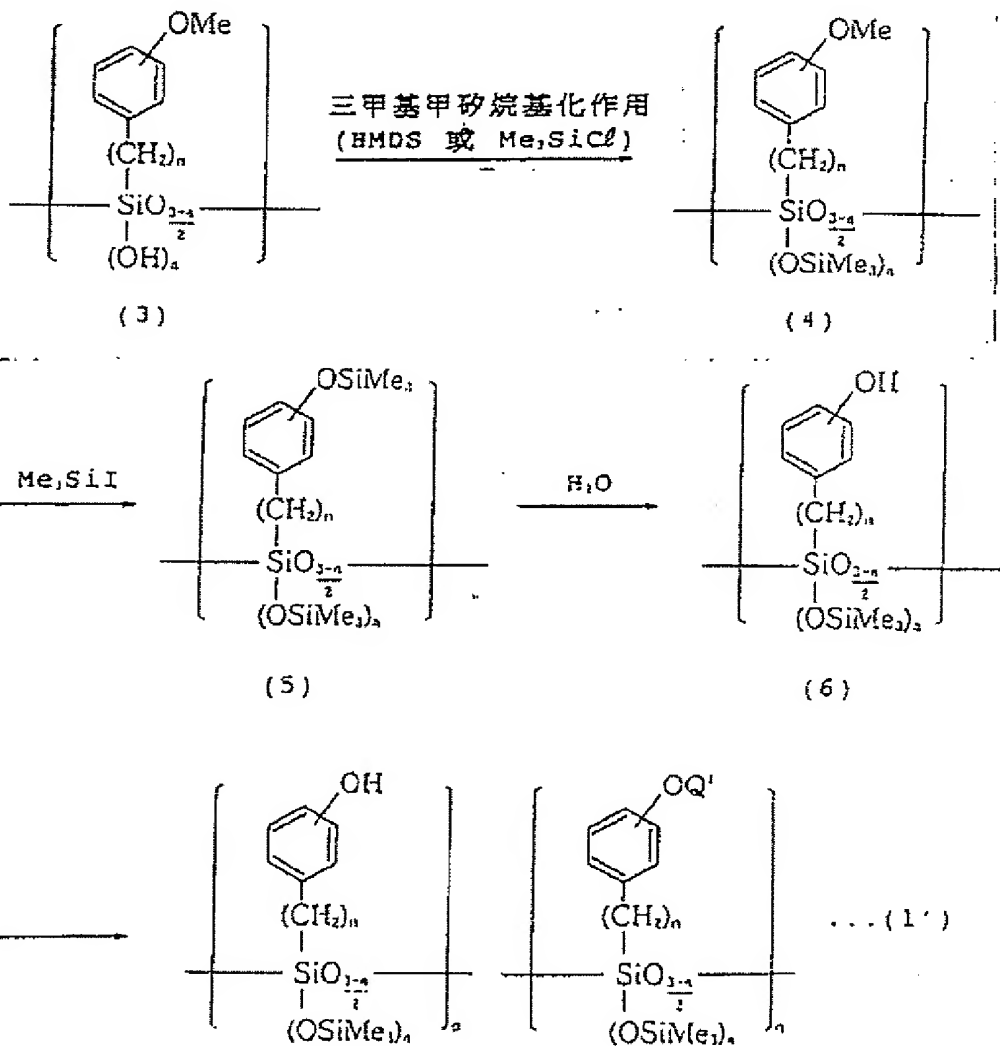
訂

山

FREE

五、發明說明 (16)

反應示意圖 (a) :



或 $\text{R}^1 (\text{OSiMe}_3)_a \text{SiO}_{(3-a)/2} \dots (1)$

該式中， R^1 ， Me ， Q^1 ， a ， p ， q 和 n 如前文定義。

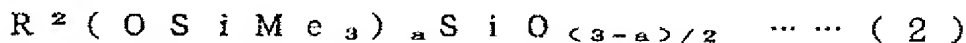
聚矽氧烷 (B) 如化學式 (2) 表示。聚矽氧烷 (B) 之終端矽烷醇基係由三甲基甲矽烷基包圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)



其中 R^2 係由 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OQ}^2$, $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OSiMe}_3$

和 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 組成集合中選出之一價有機基團，但

是至少一個 R^2 係 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OQ}^2$ 且至少一個 R^2 係

$-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OSiMe}_3$, Me 係一個甲基， Q^2 係一個除三

甲基甲矽烷基以外之酸變基，字母 a 係 0 . 0 0 1 至 0 . 0 5 範圍內之正數，字母 n 等於 1 , 2 或 3 。

以 Q^2 表示之酸變基實例包括第三丁基，第三-丁氧基羰基和第三丁氧基羰基甲基，以第三丁氧基羰基較佳。

字母 a 係 $0 . 0 0 1 \leq a \leq 0 . 0 5$ 範圍內之正數，該 $OSiMe_3$ 基團包圍該聚矽氧烷 (B) 之末端。

R^2 係由 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OQ}^2$, $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OSiMe}_3$ 和

$-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 組組成之集合中選出之一價有機基團，

但是至少一個 R^2 係 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OQ}^2$, 且至少一個

R^2 係 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OSiMe}_3$. 5 至 5 0 m o l % . 特別是

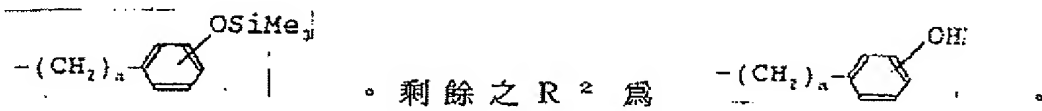
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

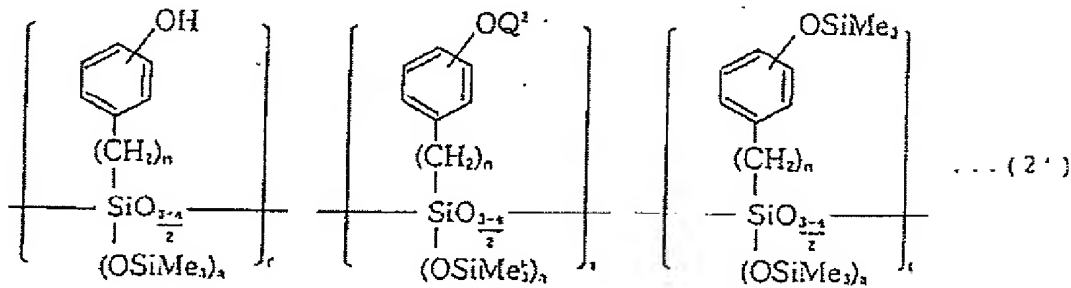
訂

五、發明說明(18)

10至30mol%之 R^2 為 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OQ}^1$ 較佳，且
5至50mol%特別是10至20mol%之 R^2 為



該聚矽氧烷(B)可由下列化學式(2')表示之：



其中Me， Q^1 ，a和n與前文定義相同。

化學式(2')中， $r \geq 0$ ， $s > 0$ 且 $t > 0$ ， $s / (r + s + t)$ 為0.05至0.5，以0.1至0.3更佳。當聚矽氧烷(B)顯示其對KrF激元雷射光束之吸收度低時， $s / (r + s + t)$ 少於0.05之聚矽氧烷提供之溶解抑制效應最小，因此需要添加溶解抑制劑。 $s / (r + s + t)$ 大於0.5之聚矽氧烷於鹼溶液中之溶解度劇烈下降，減少對溶解抑制劑之需求，但是有是過度降低對於慣用顯影劑之敏感度。

字母t表示聚矽氧烷(B)中三甲基甲矽烷基對於酚式羥基之比例。 $t / (r + s + t)$ 之較佳範圍為0.5至0.05，0.2至0.1更佳。導入之三甲基甲矽烷基數量可變化添加之三甲基甲矽烷基化劑相對於下列化學

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

式 (9) 構成之聚矽氧烷數量而調整之。 $t / (r + s + t)$ 少於 0 . 0 5 時，殘留之矽烷醇基無法被完全保護，以致無法改善由化學式 (2) 聚矽氧烷製備之光阻劑組成物之架安定性。 $t / (r + s + t)$ 大於 0 . 5 時，形成之光阻劑組成物敏感度較差。

聚矽氧烷 (B) 重量平均分子量 M_w 最好為 5 0 0 0 至 5 0 0 0 0，特別是 5 0 0 0 至 1 0 0 0 0。 M_w 少於 5 0 0 0 之聚矽氧烷對電漿形成不必要之阻力，且對於鹼溶液之溶解抑制劑效果較差，然而 M_w 大於 5 0 0 0 0 之聚矽氧烷對於慣用之光阻劑溶劑之溶解性較差。

聚矽氧烷 (B) 可由下列反應示意圖 (b) 之合成方法製備。

首先，由化學式 (7)：化學式 (3) 重覆單位構成之聚矽氧烷係將 p - 甲氧基苄基三氯矽烷等水解並對形成之水解冷凝物進行熱縮合作用製得。然後將化學式 (7) 重覆單位構成之聚矽氧烷與三甲基甲矽烷基化碘反應以保護其主幹終端之矽烷醇基且三甲基甲矽烷基化已引入保護酚式羥基之甲基，因此製得化學式 (8) 重覆單位構成之聚矽氧烷。該三甲基甲矽烷基最好將聚矽氧烷溶解於有機溶劑，諸如乙腈中，並於其中逐滴加入三甲基甲矽烷基化碘進行之。較佳之反應條件包括 2 0 至 3 0 °C 溫度，時間大約 8 至 1 0 小時。

其次，進行水解以去除保護該酚式羥基之三甲基甲矽烷基，因此還原酚式羥基，製得化學式 (9) 重覆單位構

五、發明說明 (20)

成之聚矽氧烷。水解作用可於眾所周知之去甲矽烷基作用條件下進行，例如，將水加入反應系統中，使小心控制放熱反應藉由水式冷卻該系統於 30 至 45 °C 溫度。

此外，聚矽氧烷 (9) 每一次三甲基甲矽烷基化以產生化學式 (10 a) 和 (10 b) 重覆單位構成之聚矽氧烷。該三甲基甲矽烷基化作用係將聚矽氧烷溶解於有機溶劑 (諸如甲苯) 中並於其中加入六甲基二矽氮烷充作甲矽烷基化劑進行。較佳之反應條件包括溫度為 0 °C 至室溫，時間大約 2 至 5 小時。本方法之優點係可於反應結束時於真空中汽提該反應溶劑，輕易地隔離該產物，因為三甲基甲矽烷基化作用結束時，該反應系統中不會留下副產品氫。即，所需之三甲基甲矽烷基化作用易於達成。已發現該三甲基甲矽烷基化作用亦可將聚矽氧烷溶解於有機溶劑中，並將其於存在有鹼下與三甲基甲矽烷基化氯反應進行，雖然有時難以去除形成之氫氯化鹽。特別是嚐試將氫氯化鹽溶於水中以分離之已有可能，其係將三甲基甲矽烷基水解，於聚合物中再產生矽烷醇基。因此，推薦使用上述使用六甲基二矽氮烷之方法。藉由再三甲基甲矽烷基化作用導入酚式羟基中之三甲基甲矽烷基可藉由選擇反應條件和填充之甲矽烷基化劑 (諸如六甲基二矽氮烷) 數量控制之。

最後，聚矽氧烷 (10) 中之酚式羟基部分由下列方法中之酸變基替代。例如，將該聚矽氧烷與重碳酸二 - 第三丁酯於一種吡啶溶液中反應可輕易地導入第三丁氧基羰

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

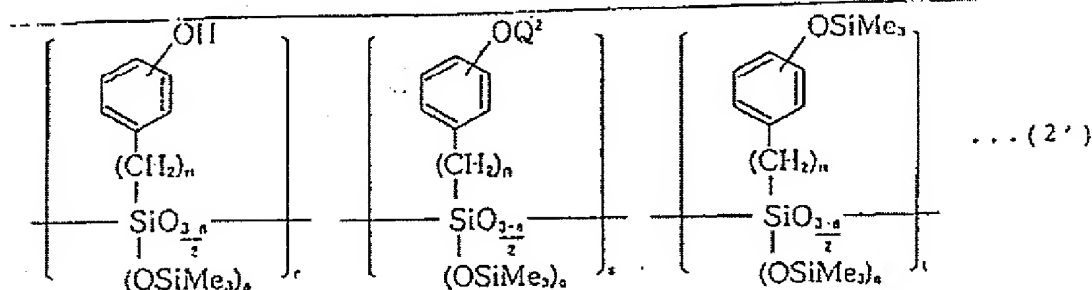
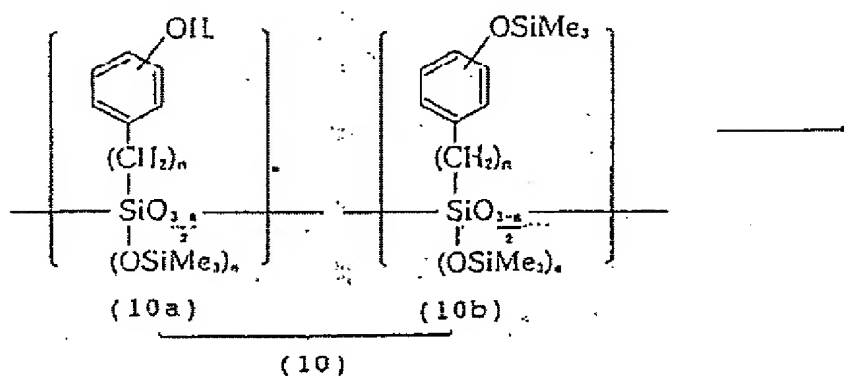
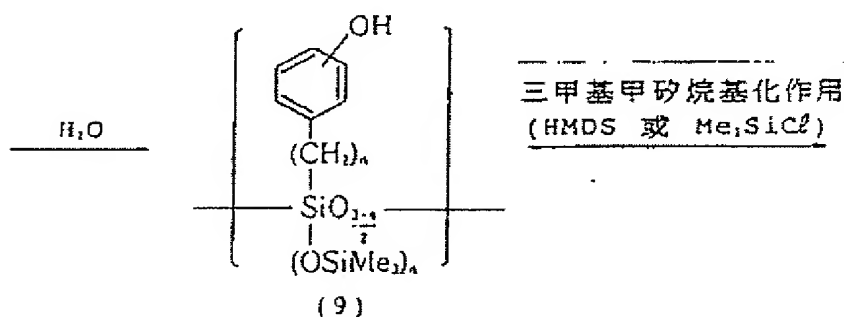
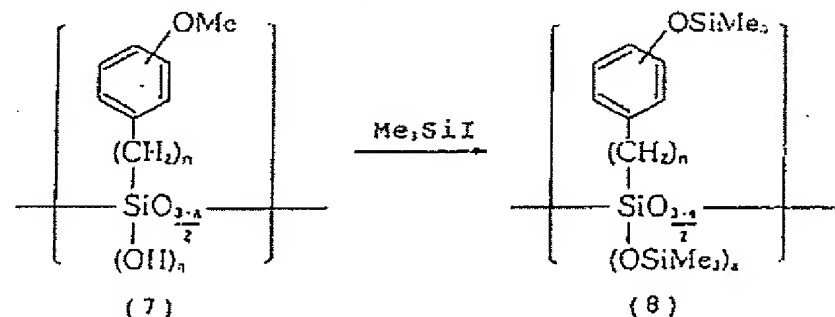
訂

改

五、發明說明 (21)

基。將該聚矽氧烷於存在有鹼之下與溴乙酸第三丁酯反應可導入第三丁氧基羧基甲氧基。將該聚矽氧烷與第三丁基醇於存在有三氟乙酸酐下反應可導入第三丁基氧基。

反應示意圖 (b) :



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

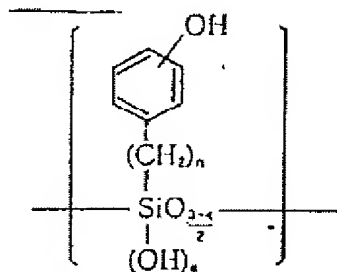
訂

五、發明說明 (22)



化學式中， R^2 ， Me ， Q^2 ， a ， r ， s ， t 和 n 如前文定義。

已知關於反應示意圖 (b)，於該聚矽氧烷 (7) 和三甲基甲矽烷基化碘之間反應時，並非所有聚矽氧烷 (7) 之終端矽烷醇基受到三甲基甲矽烷基保護，而且某些 (雖然非常少數) 該聚矽氧烷鏈之終端三甲基甲矽烷基於水解聚矽氧烷 (8) 時不受保護。因此，一種下列化學式 (9 a) 之重覆單位構成之化合物留於中間產物或化合物 (9) 中。



... (9a)

化學式中， a 和 n 如前文定義。

反應示意圖 (b) 確使此種殘留矽烷醇基可以用六甲基二矽氮烷或三甲基甲矽烷基化氯三甲基甲矽烷基化該中間產物，以三甲基甲矽烷基保護之。然後，最終產物或化合物 (10) 大致不殘留矽烷醇基。其製得之化學式 (2) 之聚矽氧烷亦大致無殘留矽烷醇基。

關於這點因聚合物 (9 a) 之故，非常難以定量測定殘留矽烷醇基之數量。亦難以使定量方法中之三甲基甲矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

烷基僅保護殘留矽烷醇基。

因此，爲了完全保護殘留矽烷醇基，必須以過量三甲基甲矽烷基化劑進行反應。自然地，許多酚式羥基被三甲基甲矽烷基化。如化學式 (2) 酚式羥基係由三甲基甲矽烷基替代，一種含有諸如聚矽氧烷爲基質聚合物之光阻劑組成對於架貯存時具有高度穩定性。光阻劑組成物中使用以三甲基甲矽烷基保護酚式羥基之聚矽氧烷充作基質聚合物，該形成之光阻劑膜沒有解析問題，因爲曝光時，像酸變基，諸如第三—丁氧羥基，這些三甲基甲矽烷基係由感光酸產生劑產生之酸去保護。若酚式羥基不受三甲基甲矽烷基保護，但是只以酸變基，例如欲保護之酚式羥基部分必須增加，以致力達成與三甲基甲矽烷基組合之相同架安定性效果。由此種聚矽氧烷製備之光阻劑組成物存在敏感度和解析度損失之問題。而且，假如使用四氫吡喃基替代三甲基甲矽烷基，形成之光阻劑組成物亦會有敏感度和解析度損失之問題，因爲去除該光阻劑曝光區之正型基團很難。此外，若部分酚式羥基僅由三甲基甲矽烷基保護，難以改善一種阻劑組成物之解析度，且必須引入酸變基。因此，化學式 (2) 具有某些以三甲基甲矽烷基和酸變基保護之酚式羥基之可溶性聚矽氧烷係有利於充作基質聚合物，其非常容易製備，且提出一種具有非常高架安定性，高度敏感性和高解析度之光阻劑組合物。

本發明之光阻劑組合物中，聚矽氧烷 (A) 或 (B) 使用量至少佔二或三組份系統組成物 (除溶劑之外) 所有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

組

五、發明說明 (24)

組份總重之 50 重量 % 較佳，特別是至少 80 重量 %。一種聚矽氧烷含量少於 55 % 之光阻劑組成物會不利於塗覆，或由其溶液形成相對較弱之光阻劑膜。

本發明之光阻劑組成物証實使用化學式 (11) 之鎘鹽充作感光酸產生劑：



其中 R 個別由經取代或未經取代之芳基選出，J 係銦或碘鎘，M 係甲基磺酸或三氟甲烷磺酸基，字母 m 等於 2 或 3。

通常，該酸產生劑曝光於光化射線（諸如，深 UV，電子光束和 X 光）時分解產生酸，其包括膦磺酸衍生物，2，6-二氮苯基磺酸衍生物，苯醌-4-磺酸衍生物，2，4-雙三氟甲基-6-烯丙基-1，3，5-三嗪衍生物。和 α, α' -雙烯丙基磺鹽重氮甲烷。但是，使用本發明聚矽氧烷 (A) 或 (B) 充作基質聚合物時，無法使用該酸產生劑一直製備高敏感度之光阻劑組成物。有關這點，以化學式 (11) 之鎘鹽較佳。

化學式 (11) 中，由 R 表示之典型基團包括第三丁氧基苯基，第三-丁氧基羰基氧苯基，第三丁氧基羰甲氧苯基，四氫吡喃氧苯基及三甲基矽氧苯基。其中較佳者係第三丁氧基苯基，第三丁氧基羰基氧苯基和第三丁氧基羰基甲氧苯基。因此，化學式 (11) 中之鎘鹽中必須至少

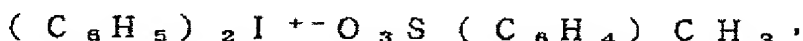
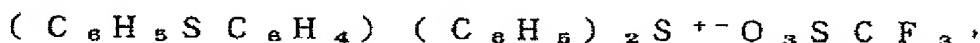
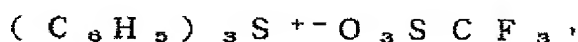
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (25)

一個 R 基係此種較佳基團。

化學式 (11) 之鎔鹽已知實例包括



。然而這些感光酸產生劑不必要地減少慣用製備塗覆用阻劑溶液中之溶解度，諸如乙酸賽路蘇乙酯，乳酸乙酯和乙氧基-2-丙酸。於光阻劑組成物中，這些感光酸產生劑中有部分難以混入適當數量。於溶劑中溶解良好之感光酸產生劑中，某些難以形成適用之光阻劑膜，因為其與本發明之聚矽氧烷 (A) 或 (B) 不互容，而某些會形成光阻劑膜，其敏感度或圖形輪廓易隨時間而改變，直到該膜於曝光後進行熱處理為止。特別是這些與本發明聚矽氧烷 (A) 或 (B) 不互容之感光酸產生劑會於光阻劑膜中產生分佈，其導致該圖形表面形成可察覺之突起。此種現象經常發生於化學放大光阻劑組成物，是為光阻劑膜表面酸鈍化或感光酸產生劑消耗之結果。

化學式 (11) 使用鎔鹽較佳，其中至少一個 R 基係第三丁氧基苯基或類似之基團，因為其可於慣用光阻劑溶劑中溶解良好，且與本發明之聚矽氧烷互容性佳。形成之阻劑膜於曝光後可良好地溶解，且於其中形成具有對基質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

地

五、發明說明 (26)

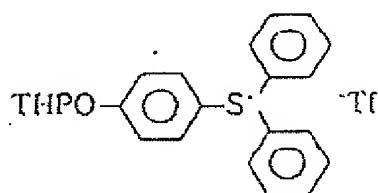
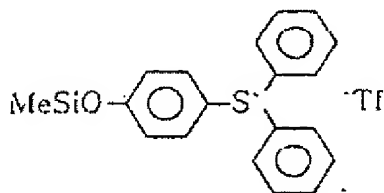
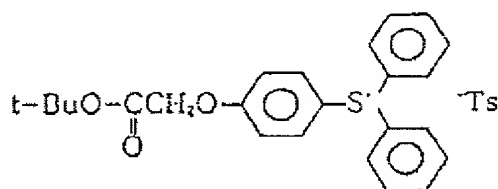
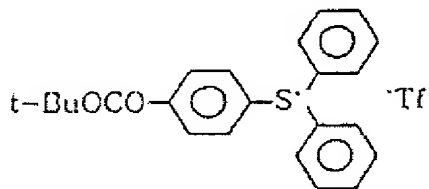
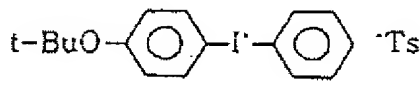
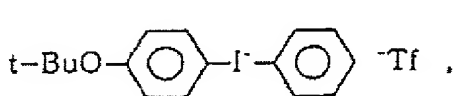
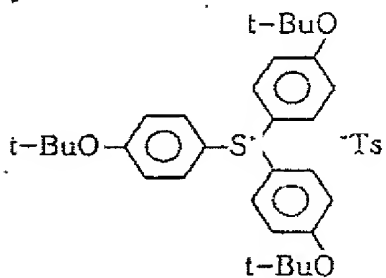
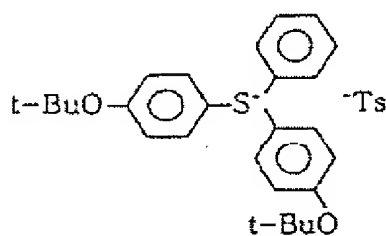
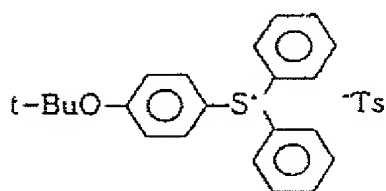
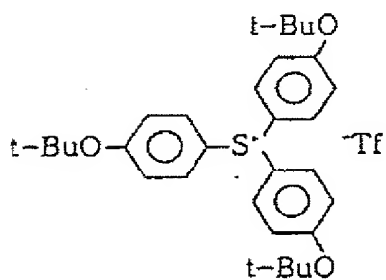
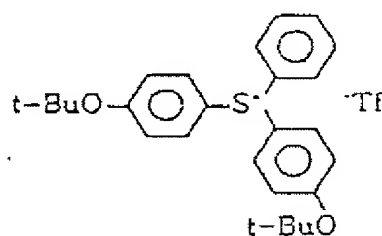
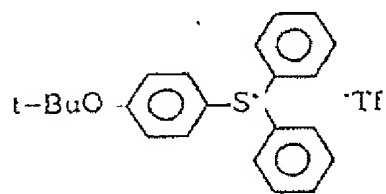
垂直壁光阻劑圖形。不同的說法，因該第三丁氧基苯基或類似基團之故，這些鎘鹽會產生一種酚式羥基或羧酸，可改善曝光後之安定性。雖然鎘鹽通常會抑制溶解，但是這些較佳鎘鹽有利於促進曝光後之溶解。其導致曝光前後溶解率之差異更大。就此原因，使用化學式 (11) 之鎘鹽較佳，其中至少一個 R 基係第三丁氧基苯基或類似基團。已發現這些鎘鹽中愈多 R 基由酸變基取代愈容易溶解。

化學式 (11) 其中至少一個 R 基由酸變基取代之鎘鹽實例如下。下列顯示之結構式中，t - B u O 代表第三丁氧基，T H P O 代表四氫吡喃氧苯基，T f 代表三氟甲磺酸基，T s 代表甲苯磺酸基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (27)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (28)

充作感光酸產生劑之鎔鹽量最好佔全部光阻劑組成物 (除溶劑以外) 0 . 5 至 1 . 5 重量 % , 特別是 1 至 1 . 0 重量 % 。 含少於 0 . 5 % 鎔鹽之組成物發揮正型光阻劑之性能 , 但是較不敏感。當鎔鹽量增加時 , 這種光阻劑敏感度和對比 (γ) 提高。鎔鹽含量多於 1 . 5 % 之組成物仍可發揮正型光阻劑之性能。但是這種鎔鹽含量必須在 1 . 5 % 或更少之下較佳 , 因為過高含量不會再改善敏感度 , 該鎔鹽是一種昂貴的試劑 , 且該光阻劑中低分子量組份之含量增加會降低阻劑膜之機械強度和耐氧電漿性。

本發明之光阻劑組成物亦適用於除聚矽氧烷和該感光酸產生劑之外亦包括溶解抑制劑之三組份系統。

本文使用之溶解抑制劑可為分子中至少一個酸變基之低和高分子量化合物範圍內任一者。例如 , 其可由眾所周知正型光阻劑中使用之慣用溶解抑制劑選出。該光酸變基之實例與化學式 (1 . 1) 中 R 之實例相同。典型的溶解抑制劑係雙酚 A 型衍生物 , 其中羥基轉換成第三 - B O C 基 , 且氟葛魯欣與具有第三 B O C 基之四羥二苯甲酮於其中結合。

溶解抑制劑之較佳含量佔全部光阻劑組成物 (除溶劑以外) 高達 4 . 0 重量 % , 特別是 1 . 0 至 3 . 0 重量 % 。 溶解抑制劑多於 4 . 0 % 會明顯減少氧電漿阻力 , 且限用於雙層阻劑。

本發明之光阻劑組成物係將聚矽氧烷 (A) 或 (B) , 酸產生劑及選擇性之溶解抑制劑溶於一種有機溶劑中製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (29)

得。可使用有機溶劑使這些組份溶解於其中，且其可使光阻劑膜均勻分佈。實例包括乙酸丁酯，二甲苯，丙酮，賽珞蘇乙酸酯，伸乙基乙二醇－甲基醚，二伸乙基乙二醇－甲基醚，二伸乙基乙二醇－乙基醚，伸乙基乙二醇－乙基醚，二伸乙基乙二醇二丁基醚，二伸乙基乙二醇二甲基醚，乳酸乙酯，乳酸甲酯，乳酸丙酯和乳酸丁酯。其中乳酸乙酯，乳酸丁酯和二伸甲基乙二醇－乙基醚特別適用。這些有機溶劑可單獨使用或混合使用。有機溶劑使用量是光阻劑組份，聚矽氧烷 (A) 或 (B)，酸產生劑和溶解抑制劑的數倍。

若情況需要，只要本發明之優點不會喪失，可將其它適用添加劑摻入本發明光阻劑組成物。

可以使用慣用方法，例如下列程序由本發明光阻劑組成物製成光阻劑圖形。

首先於一種矽基質上形成一厚層有機聚合物為下層阻劑膜。該下層光阻劑膜材料可為酚醛清漆樹脂基質正型光阻組成物。將其塗覆於基質上，且於 200 °C 烘烤 1 小時避免其與隨後塗覆之本發明光阻劑組成物互混。下層光阻劑膜形成後，將溶液形態之光阻劑組成物旋轉塗覆於其上，預烤，且曝光於光化照線下成像。此時，感光酸產生劑分解產生一種酸。曝光之後，烘烤該光阻劑膜。於後曝光烘烤 (P E B) 時，該酸催化一種酸變基 (諸如第三 B O C) 之分解作用，因此溶解抑制作用喪失。之後，該光阻劑膜以一種鹼性水溶液顯影，並以水清洗，於下層光

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(30)

阻劑膜上得到一正型光阻劑圖形。

實施例

本發明之實施以下列方式舉例，且不受其限制。所有的份數均以重量計。首先說明充作基質聚合物之聚矽氧烷成方法。

合成實例 1：p-甲氧基苄基矽倍半噁烷之合成

將一反應器裝入 600 ml 的水。於 30℃ 攪拌，將 283.5 g (1 莫耳) 之 p-甲氧基苄基三氯矽烷和 300 ml 之甲苯混合物於 2 小時內逐滴加入水中進行水解。藉由分離操作將水層去除，並利用一個蒸發器蒸餾該溶劑之有機層。將濃縮物於真空 200℃ 下加熱 2 小時進行聚合作用。將該聚合物溶解於 200 g 之乙腈中。製得一種 p-甲氧基苄基矽倍半噁烷溶液。

合成實例 2 (對照組)：p-羥基苄基矽倍半噁烷之合成 - 1

當合成實例 1 製得之溶液維持 60℃ 時，逐滴加入 240 g 之三甲基甲矽烷基化碘，並於 60℃ 進行反應 10 小時。該反應完成後，將 200 g 的水加入反應溶液中進行水解。該聚合物層藉由傾析收集，並於真空乾燥，製得 165 g 之 p-羥基苄基矽倍半噁烷。由凝膠滲透層析法 (GPC) 之分析，計算出該聚合物重量平均分子量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

五、發明說明 (31)

Mw 為 3000，是為聚苯乙烯。於²⁹Si-NMR 分析，於 -62 ppm 觀察到因 SiOH 基造成之尖峰。

合成實例 3 (對照組)：p-羥基苄基矽倍半噁烷之合成 - 2

將合成實例 1 製得之聚合物溶解於 200 g 代替乙腈之伸甲基二氯中。該溶液冷卻至 -80℃ 後，邊攪拌邊將 250 g (1 莫耳) 於 600 ml 伸甲基二氯中之三溴化硼於 10 小時內緩慢逐滴加入。添加作用完成後，將該溶液於 -80℃ 陳化 2 小時，然後緩慢回升至室溫，再於室溫陳化一天。反應完成後，邊攪拌邊將 1 公升水加入反應溶液中。該混合物分離成水和有機層。將該有機層以水清洗直到該清洗之水變成中性為止。溶劑去除後，將殘留物溶解於甲醇中，然後加入水中，得到一種白色沈澱物。這種沈澱物於真空中乾燥，收集得 134 g 之 p-羥基苄基矽倍半噁烷。以 GPC 分析，該聚合物 Mw 為 2900 是為聚苯乙烯。以²⁹Si-NMR 分析，於 -62 ppm 時觀察到因 SiOH 基造成之尖峰。其與具有 -70 ppm 矽倍半噁烷尖峰之 SiOH 尖端比較顯示，合成實例 2 之 p-羥基苄基矽倍半噁烷中存在較多 SiOH 基。

合成實例 4：p-羥基苄基矽倍半噁烷之合成 - 3

將合成實例 1 中之聚合物溶於 200 g 替代乙腈之甲苯中。於該溶液中加入 80 g 之六甲基二矽氮烷，於回流

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(32)

下加熱 5 小時。將該反應溶液冷卻並汽提甲苯，並將殘留物溶解於 200 g 乙腈中。如合成實例 2，該溶液與三甲基甲矽烷基化碘反應，然後水解之，產生 160 g 之 p-羟基苄基矽倍半噁烷。以 GPC 分析，該聚合物 Mw 為 32000，是為聚苯乙烯。以 $^{29}\text{Si-NMR}$ 分析，於 -62 ppm 觀察到因 SiOH 基引起之尖峰，但其非常低。

合成實例 5：將第三丁氧基羰基（第三-BOC）引入合成實例 4 之聚合物

於 250 g 之吡啶溶解 25 g 合成實例 4 中之聚合物。於 45 °C 攪拌，並添加 6.85 g (0.031 莫耳，相當於佔羟基大約 20 莫耳%) 之重碳酸二-第三丁酯。添加的同時有氣體排出，且該反應於氮氣氣流中進行 1-1 1/2 小時。將該反應溶液之吡啶汽提出，溶解於 100 ml 甲醇，並逐滴加入 5 公升水中，產生一種白色沈澱物。該沈澱物以水清洗 5 次，過濾，並於低於 40 °C 之真空下乾燥，得至 25 g 之第三-丁氧基羰基化 p-羟基苄基矽倍半噁烷。該產物以 $^1\text{H-NMR}$ 分析，由 6 至 7 ppm 之苯基尖峰和 1 至 2 ppm 之第三丁基和伸甲基尖峰可計算第三 BOC 引入率為 19.6%。

合成實例 6（對照組）：將第三丁氧丁羰基（第三BOC）引入合成實例 2 之聚合物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

FREE

五、發明說明 (33)

如合成實例 5，將一種第三丁氧基羰基引入合成實例 2 之聚合物中。

合成實例 7 (對照組)：將第三丁氧丁羰基 (第三 B O C)
引入合成實例 3 之聚合物

如合成實例 5，將一種第三丁氧基羰基引入合成實例 3 之聚合物中。

合成實例 8：p-羥基苄基矽倍半噁烷之三甲基甲矽烷基
化作用

將合成實例 2 中 159.2 g 之 p-羥基苄基矽倍半噁烷溶解於 400 ml 之甲苯中，並添加 22.3 g (0.17 莫耳) 之六甲基二矽氮烷。該溶液於回流下加熱 3 小時。然後於真空中汽提該甲苯。殘留物於真空中乾燥，得到 22.4 g 三甲基甲矽烷基化之 p-羥基苄基矽倍半噁烷之聚合物。該產物以 $^1\text{H} - \text{NMR}$ 分析。由 6 至 7 ppm 之苄基尖峰和 0 ppm 之三甲基甲矽烷基尖峰計算出三甲基甲矽烷基引入率大約 10%。以 $^{29}\text{Si} - \text{NMR}$ 分析，於 -62 ppm 並未發現因 SiOH 基引起之尖峰，但是只觀察到 -70 ppm 之矽倍半噁烷尖峰。

合成實例 9：將第三-丁氧基羰基 (第三 B O C) 引入合
成實例 8 之聚合物

將 25 g 合成實例 8 中之聚合物溶解於 250 g 吡啶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

純

五、發明說明 (34)

中。以 45 °C 攪拌，並添加 6.85 g (0.31 莫耳，相當於佔羥基大約 20 莫耳%)，之重碳酸二-第三丁酯。於添加同時有氣體排出，並於氮氣氣流中進行該反應 1 至 1 / 2 小時。將反應溶液之吡啶汽提之，溶解於 5 公升水中，產生白色沈澱物。該沈澱物以水沖洗 5 次，過濾之並於低於 40 °C 真空下乾燥，得至 25 g 第三丁氧基羰基化之 p-羥基苄基矽倍半氧烷。該產物以 ¹H-NMR 分析之。由 6 至 7 ppm 之苯基尖峰和 1 至 2 ppm 之第三丁基和仲甲基之尖峰計算該第三 BOC 引入率大約 19.6%。

實施例 1

由下列組份製備一種光阻劑溶液，並通過篩眼為 0.1 μm 之過濾器。

	pbw
基質樹脂(合成實例 5)	96
三(p-第三-丁氧基苯基)鎢三弗雷特(Triflate)	4
N-甲基吡咯烷酮	0.4
1-乙氧基-2-丙醇	600

將該光阻劑溶液以 2000 rpm 速度旋轉塗覆於一個矽基質上，並於 85 °C 熱板上預烤 1 分鐘，得到一層 0.4 μm 厚之膜。將該光阻劑膜以 KrF 激元雷射光束

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

檢

五、發明說明(35)

或於 30 kV 加速電壓之電子光束曝光成像，於 85 °C 烘烤 (PEB) 2 分鐘，並以 2.4 % 四甲基銨化氫氧水溶液 (TMAH) 顯影 1 分鐘，以水清洗 30 秒。

該光阻劑膜正型運作，且 D。敏感度為 $4.5 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ 。該膜 $10 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 之第 E 等敏感度係使用 KrF 激元雷射光束 (波光 248 nm) 為深 UV 射線替代電子光束評估。本文中使用的基質樹脂於顯影劑中之溶解率為 $35 \text{ nm} / \text{s}$ 。該光阻劑膜於 PEB 後未曝光區之溶解率大約 $1.5 \text{ nm} / \text{s}$ ，曝光區之溶解率為 $40 \text{ nm} / \text{s}$ 。

以 KrF 激元雷射光束成像曝光，可解析 $0.25 \mu\text{m}$ 線和間隙圖形及孔狀圖形，並形成具有對基質垂直側壁之圖形。以電子光束成像曝光，解析度可能達到 $0.1 \mu\text{m}$ 。

該光阻劑溶液之架安定性可計算每毫升直徑大於 $0.3 \mu\text{m}$ 顆粒之數目測量之。製備和過濾後立刻測量，該光阻劑溶液含有 $10 \text{ 顆粒} / \text{mL}$ 。於室溫貯存 1 個月和 2 個月後，該光阻劑溶液個別含有 $20 \text{ 顆粒} / \text{mL}$ 和 $24 \text{ 顆粒} / \text{mL}$ 。觀察到光阻劑中顆粒數量於貯存時並無明顯改變。就陳化光阻劑溶液而言，其敏感度，解析度和光阻劑膜之其它特性得到結果相同。

對照實例 1

製備同實施例 1 之光阻劑溶液，但是使用合成實例 6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

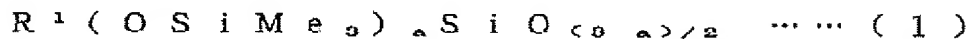
裝

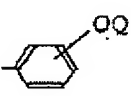
訂

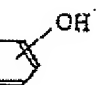
後

六、申請專利範圍

1. 一種化學放大正型光阻劑組成物，其包括如組成通式(1)之聚矽氧烷(A)：



其中 R^1 係由 5 至 50 莫耳 % $-(CH_2)_n$ - 而剩餘者

為 $-(CH_2)_n$ - 所組成之單價有機基團，Me 係甲基， Q^1 係第三丁氧羰基，字母 a 係 0.001 至 0.05 範圍內之正數，字母 n 等於 1, 2 或 3，此聚矽氧烷(A)之重量平均分子量為 5,000 至 50,000，且具有經三甲基甲矽烷基保護之末端矽烷醇基；及

感光酸產生劑，其為如通式(11)之鎘鹽，



其中 R 係獨立選自第三丁氧苯基、第三丁氧羰氧苯基、第三丁氧羰基甲氧苯基、四氫吡喃氧苯基及三甲基矽氧苯基，J 係鎘(sulfonium)或碘鎘(iodonium)，M 係甲苯磺酸根或三氟甲烷磺酸根，字母 m 等於 2 或 3。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該聚矽氧烷(A)係

令由式(3)重覆單位組成之聚矽氧烷

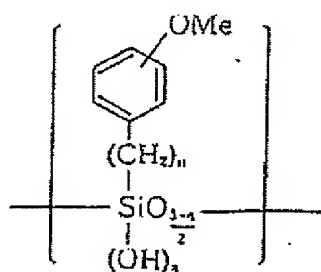
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍



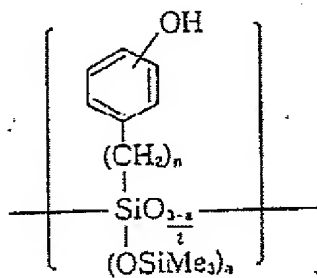
... (3)

(其中 Me, a 及 n 之定義如上)

與六甲基二矽氮烷或三甲基甲矽烷基化氫反應，以三甲基甲矽烷基化該矽烷醇基之氫原子，

令形成之聚矽氧烷與三甲基甲矽烷基化碘反應，以三甲基甲矽烷基替代其甲氧基之甲基，

將形成的聚矽氧烷水解成由式 (6) 重覆單位構成之具有酚式羥基之聚矽氧烷



... (6)

(其中 Me, a 及 n 之定義如上)

以酸變基替代由式 (6) 重覆單位構成之聚矽氧烷部分酚式羥基，而製得。

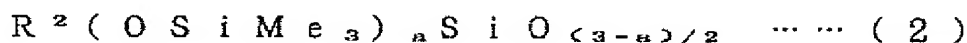
3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其另外包括一種溶解抑制劑。

4. 如申請專利範圍第 3 項之組成物，其中該溶解抑制劑係選自雙酚 A 型衍生物 (其中羥基轉化為第三丁氧羰

六、申請專利範圍

基)及帶有第三丁氧羰基之氟葛魯欣與四羥二苯甲酮。

5. 一種化學放大正型光阻劑組成物，其包括如組成通式(2)之聚矽氧烷(B)：



其中 R^2 係由 5 至 50 莫耳 % $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OQ}^2$ ，5 至 50

莫耳 % $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OSiMe}_3$ 而剩餘者為 $-(CH_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 所組成之單價有機基團，Me 係甲基， Q^2 係第三丁氧羰基，字母 a 係 0.001 至 0.05 範圍內之正數，字母 n 等於 1, 2 或 3，此聚矽氧烷(B)之重量平均分子量為 5,000 至 50,000，且具有經三甲基甲矽烷基保護之末端矽烷醇基；及

感光酸產生劑，其為如通式(11)之鎘鹽，



其中 R 係獨立選自第三丁氧苯基、第三丁氧羰氧苯基，第三丁氧羰基甲氧苯基、四氫吡喃氧苯基及三甲基矽氧苯基，J 係鎘(sulfonium)或碘鎘(iodonium)，M 係甲苯磺酸根或三氟甲烷磺酸根，字母 m 等於 2 或 3。

6. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中該聚矽氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

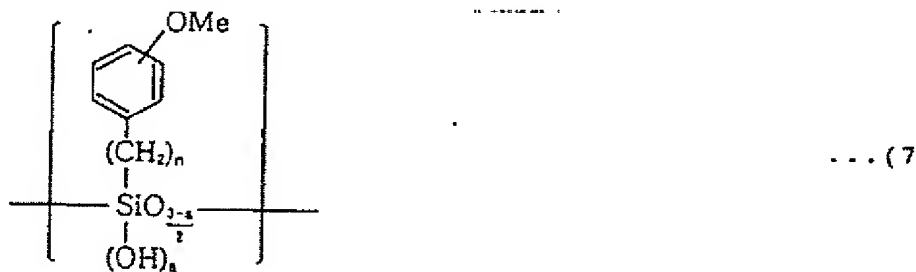
訂

線

六、申請專利範圍

烷 (B) 係

令由式 (7) 重覆單位所構成之聚矽氧烷

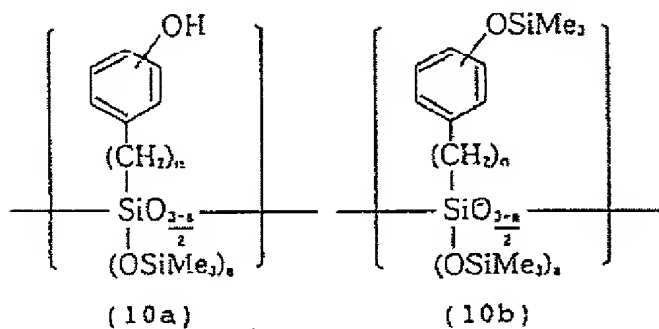


(其中 Me, a 及 n 之定義如上)

與三甲基甲矽烷基化碘反應以三甲基甲矽烷基化其矽烷醇基，並以三甲基甲矽烷基取代其甲氧基之甲基，

將形成之聚矽氧烷水解以引入酚式羥基，

令形成之聚矽氧烷與六甲基二矽氮烷或三甲基甲矽烷基化氯反應，以三甲基甲矽烷基化該酚式羥基之部分氫原子，並三甲基甲矽烷基化殘留矽烷醇基之氫原子，因此得到由通式 (10a) 和 (10b) 重覆單位所構成之聚矽氧烷，



(其中 Me, a 及 n 之定義如上)

以酸變基取代由化學式 (10a) 和 (10b) 重覆單位構成之聚矽氧烷部分殘留酚式羥基，而製得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第5項之組成物，其另外包括一種溶解抑制劑。

8. 如申請專利範圍第7項之組成物，其中該溶解抑制劑係選自雙酚A型衍生物（其中羥基轉化為第三丁氧羰基）及帶有第三丁氧羰基之氟葛魯欣與四羥二苯甲酮。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

份

公告本

90年2月6日 修正
補充

申請日期	85 年 3 月 28 日
案 號	85103767
類 別	G03F 7/029, C08L 8/08

Int. Cl.⁶

A4
C4

(修正本)

434458

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	化學放大之正型光阻劑組合物
	英 文	Chemically amplified positive resist compositions
二、發明 創作人	姓 名	(1) 竹村勝也 (2) 土谷純司 (3) 石原俊信
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 ——
	住、居所	(2) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 —— (3) 日本國新潟縣中頸城郡頸城村大字西福島二八 ——
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 信越化學工業股份有限公司 信越化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 金川千尋

裝
訂
線